

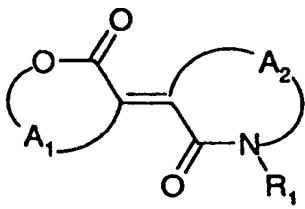


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

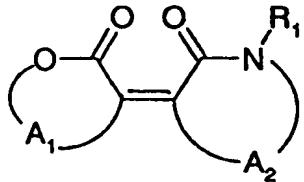
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07D 405/04, C09B 7/08, C09D 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/24736
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Mai 2000 (04.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07593		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Oktober 1999 (11.10.99)			
(30) Prioritätsdaten: 2138/98 22. Oktober 1998 (22.10.98) CH			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NESVADBA, Peter [CH/CH]; Route des Pralettes 83 A, CH-1723 Marly (CH). JANDKE, Joachim [DE/DE]; Schlossstrasse 20, D-79585 Steinen (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, D-4057 Basel (CH).		21853	

(54) Title: OXOBENZOFURANYLIDE-DIHYDROINDOLONE

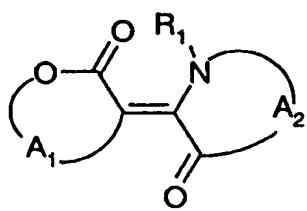
(54) Bezeichnung: OXOBENZOFURANYLIDEN-DIHYDROINDOLONE



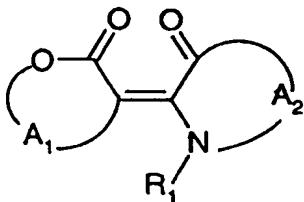
(Ia)



(Ib)



(IIa)



(IIb)

(57) Abstract

Oxobenzofuranylde-dihydroindolone having formulae trans-(Ia) and cis-(Ib) and formulae trans-(IIa) and cis-(IIb), wherein A₁ and A₂ independently represent unsubstituted or once to four times substituted ortho-C₆-C₁₈-aryls and R₁ represents hydrogen or an organic radical, provided that A₁ does not represent 9,10-anthraquinone-1-2-ylene, 4-chloro-3,5-dimethyl, 1,2-phenylene or 3,5-dimethyl-1,2-phenylene when R₁ represents hydrogen and A₂ represents 1,2-phenylenes. The invention also relates to a method for the production and use of said compounds.

(57) Zusammenfassung

Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone der Formeln trans-(Ia) und cis-(Ib) sowie der Formeln trans-(IIa) und cis-(IIb), worin A₁ und A₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho-C₆-C₁₈-Arylen bedeuten, und R₁ für Wasserstoff oder einen organischen Rest steht, mit der Massgabe, dass, wenn R₁ für Wasserstoff und A₂ für 1,2-Phenylen stehen, A₁ nicht für 9,10-Anthrachinon-1,2-ylen, 4-Chlor-3,5-dimethyl-1,2-phenylen oder 3,5-Dimethyl-1,2-phenylen steht, sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone

Die vorliegende Erfindung betrifft Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

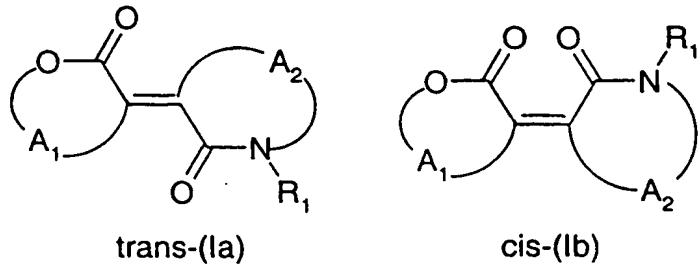
In Bull.Soc.Chim.Fr., (1942), Seiten 801-804, wird ein trans-3-(2-Oxo-benzofuran-3-ylidene)-1,3-dihydro-indol-2-on (das Reaktionsprodukt von Phthaloyl-6,7-coumaron-2 und Isatin) und ein trans-2-(2-Oxo-benzofuran-3-ylidene)-1,2-dihydro-indol-3-on (das Reaktionsprodukt von Phthaloyl-6,7-cumaron-2 und α -Isatinanilid) beschrieben.

In *Chem. Ber.*, Band 54, (1921), Seiten 1213-1220, werden zwei 2-(2-Oxo-benzofuran-3-ylidene)-1,2-dihydro-indol-3-one: zum einen das Kondensationsprodukt von 4,6-Dimethyl-cumarandion mit Indoxyl, und das Kondensationsprodukt von 5-Chlor-4,6-dimethyl-cumarandion mit Indoxyl beschrieben.

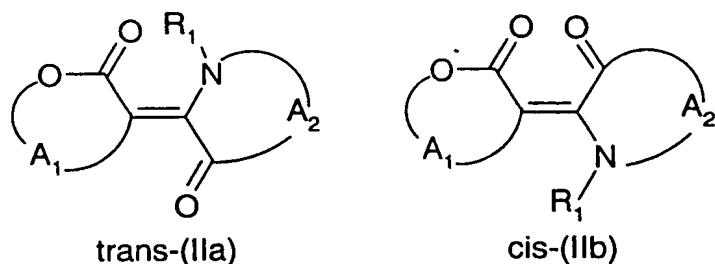
Nachteilig an den bekannten Verfahren ist die für grosstechnische und kommerzielle Zwecke zu aufwendige und zu teure Herstellung.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, weitere Oxo- und Benzofuranylidene-Dihydroindolone bereitzustellen, vorzugsweise sollten sie sich als Farb- oder Fluoreszenzmittel, insbesondere zum Einfärben oder Pigmentieren von organischem oder anorganischem, hoch- oder niedermolekularem, insbesondere hochmolekularem organischen Material eignen. Außerdem bestand die Aufgabe darin, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Oxo- und Benzofuranylidene-Dihydroindolonen zu finden.

Demgemäß wurden Oxo-*benzofuranyliden*-Dihydroindolone der Formeln *trans*-(Ia) und *cis*-(Ib)



sowie der Formeln trans-(IIa) und cis-(IIb)



worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho-C₆-C₁₈-Arylen bedeuten, und

R₁ für Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₂₄-Aryl, einen heteroaromatischen Rest, -(CH₂)_n-COR₂ oder -(CH₂)_m-OR₃, steht, worin R₂ für Hydroxy, -OX, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy, -OX, oder Amino substituiertes C₁-C₂₅-Alkoxy, C₁-C₂₅-Alkylamino oder C₁-C₂₅-Dialkylamino, Di-(C₆-C₂₄-Aryl)-amino, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl steht, und

X ein Kation bedeutet, und

R₃ für Wasserstoff oder -CO-(C₁-C₂₅-Alkyl) steht, und

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6 stehen, und

eine C-C-Einfachbindung auch durch eine entsprechende Ethereinheit, C-O-C, ersetzt sein kann,

mit der Massgabe, dass, wenn R₁ für Wasserstoff und A₂ für 1,2-Phenylen stehen, A₁ nicht für 9,10-Anthrachinon-1,2-ylen, 4-Chlor-3,5-dimethyl-1,2-phenylen oder 3,5-Dimethyl-1,2-phenylen steht, gefunden.

Des weiteren wurden verbesserte Verfahren zur Herstellung von Oxo-*benzofuranyliden-Dihydroindolonen* und deren Verwendung gefunden.

Erfnungsgemäss steht X für ein Kation eines Alkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium,, Erdalkalimetalls wie Magnesium, Calcium, Strontium oder für Kupfer, Zink oder Aluminium stehen oder für ein quaternäres Amin wie $[NR_4R_5R_6R_7]^+$, worin

R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₅Alkyl, C₆-C₁₈Aryl oder C₇-C₂₈Aralkyl stehen, und

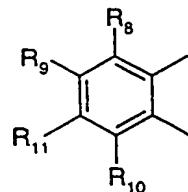
R₆ und R₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₆-C₁₈Aryl, C₇-C₁₈Aralkyl, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy oder C₁-C₁₂Alkoxy

substituiertes C₁-C₂₅Alkyl oder C₂-C₂₄Alkenyl stehen, oder R₆ und R₇ zusammen mit dem gemeinsamen N für einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄Alkyl einfach bis vierfach substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-, Carbazol-, Phenoxyazin- oder Phenothiazin-Rest stehen.

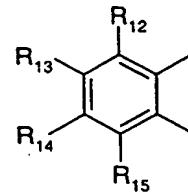
In einer bevorzugten Ausführungsform stehen A₁ und A₂ unabhängig voneinander für ortho-C₆-C₁₈Arylen, welches beispielsweise substituiertes oder unsubstituiertes 1,2-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 2,3-Naphthylen, 1,2-Phenanthrylen, 2,3-Phenanthrylen, 3,4-Phenanthrylen, 9,10-Phenanthrylen, 1,2-Anthracyenyl, 2,3-Anthracyenyl oder 1,2-Anthrachinonylen, 2,3-Anthrachinonylen, sein kann.

Als Substituenten für ortho-C₆-C₁₈Arylen kommen beispielsweise zweiwertige Reste wie 1,3-Butadien-1,4-ylen oder -CH=CH-NH-, oder ankondensierte substituierte oder unsubstituierte 5- oder 6-gliedrige Ringe in Betracht sowie gewünschtenfalls weitere Substituenten (siehe unten).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht A₁ für



und A₂ für



wobei R₈, R₉, R₁₁, R₁₀, R₁₂, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, -NO₂, -R₁₆, -NR₁₇R₁₈, -NR₁₉COR₁₇, -NR₁₉COOR₁₇, -N=CR₁₇R₁₈, -CONR₁₉R₂₀, -OR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₁₉R₂₀, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₁₇, -COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₁₉R₂₀, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH, -COOX, -COOH, -SR₁₇, -SOR₁₇, -SO₂R₁₇, -SO₂NR₁₉R₂₀, -SO₃R₁₇, SO₃H oder SO₃X bedeuten,

worin

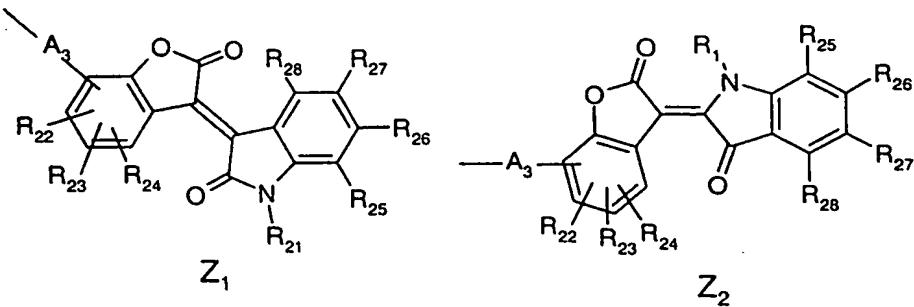
R_{17}, R_{18}, R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R_{16} stehen, und R_{16} für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Amino, Oxo, Carboxy, Cyano, $-COOR_{18}$ oder $-COOX$ substituiertes C_1 - C_{25} Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_2 - C_{24} Alkenyl, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder N-(C_1 - C_{25} Alkyl), N-(C_2 - C_{24} Alkenyl) unterbrochen sein kann, falls das Alkyl mehr als zwei und das Alkenyl mehr als drei Kohlenstoffatome aufweist, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, $-OR_{18}$, $-SR_{18}$, $-NR_{19}R_{20}$, $-CONR_{19}R_{20}$, $-COOR_{18}$, $-COOX$, $-COOH$, $-SO_2R_{18}$, $-SO_2NR_{19}R_{20}$, $-SO_3R_{18}$, $-SO_3X$, $-SO_3H$, $-NR_{19}COR_{18}$ oder $-NR_{19}COOR_{18}$ substituiertes C_6 - C_{18} Aryl, C_7 - C_{18} Aralkyl oder Heteroaryl steht,

oder

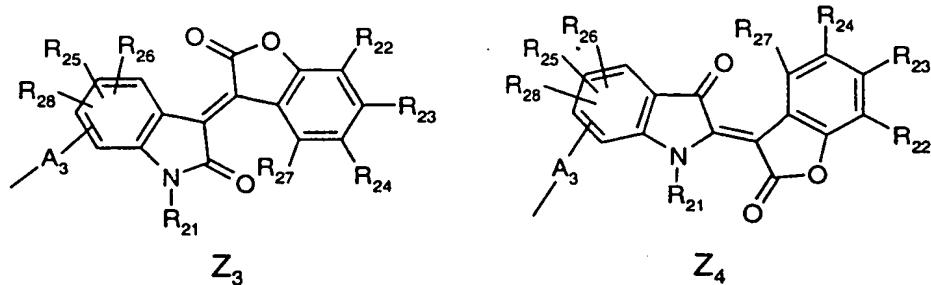
R_{19} und R_{20} zusammen mit dem sie verbindendem Stickstoffatom für unsubstituiertes oder mit C₁-C₄Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Piperazinyl oder Morpholinyl, oder für Carbazolyl, Phenoxazinyl oder Phenothiazinyl stehen,

wobei gegebenenfalls jeweils R_8 und R_9 , R_9 und R_{11} , R_{11} und R_{10} sowie R_{12} und R_{13} , R_{13} und R_{14} oder R_{14} und R_{15} zusätzlich einen substituierten oder unsubstituierten 5- oder 6gliedrigen Ring bilden können.

„In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht mindestens einer der Substuenten R_8 , R_9 , R_{11} , R_{10} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{15} für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Resten Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 steht“



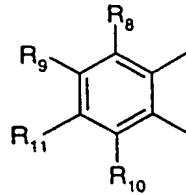
- 5 -



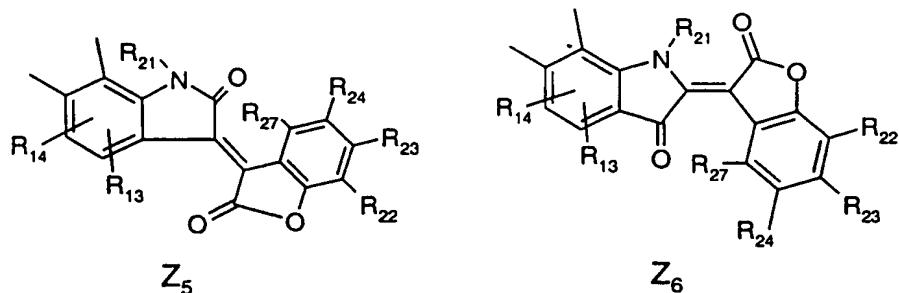
worin

R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, $-NO_2$, $-R_{16}$, $-NR_{17}R_{18}$, $-NR_{19}COR_{17}$, $-NR_{19}COOR_{17}$, $-N=CR_{17}R_{18}$, $-CONR_{19}R_{20}$, $-OR_{17}$, $-O-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-COOX$, $-O-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-COOH$, $-O-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-O-CO-R_{17}$, $-O-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-COOR_{17}$, $-O-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-CONR_{19}R_{20}$, $-O-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-OR_{17}$, $-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-O-CO-R_{17}$, $-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-OR_{17}$, $-COOR_{17}$, $-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-COOR_{17}$, $-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-CONR_{19}R_{20}$, $-(C_1-C_{12}\text{-Alkylen})-COOX$, $-COOX$, $-COOH$, $-SR_{17}$, $-SOR_{17}$, $-SO_2R_{17}$, $-SO_2NR_{19}R_{20}$, $-SO_3R_{17}$ oder SO_3X , SO_3H wobei die Reste R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} die weiter oben angegebene Bedeutung haben, und R_{21} unabhängig von R_1 die gleiche Bedeutung wie R_1 besitzt, und A_3 eine Einfachbindung, oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit $C_1-C_{25}\text{Alkyl}$, $C_6-C_{24}\text{Aryl}$, Halogen, Hydroxy, $-OX$, Oxo, Cyano, $-COOR_6$, $-COOX$, $-COOH$, $-SO_3R_6$, $-SO_3X$, $-SO_3H$ substituiertes $C_1-C_{24}\text{-Alkylen}$ oder $C_5-C_{12}\text{-Cycloalkylen}$ oder $-OOC-(C_1-C_{24}\text{-Alkylen})-COO-$, $-COO-(C_1-C_{24}\text{-Alkylen})-OOC-$, $-NR_{19}CO-(C_1-C_{24}\text{-Alkylen})-CONR_{19}-$, $-CONR_{19}-(C_1-C_{24}\text{-Alkylen})-NR_{19}CO-$; $C_6-C_{24}\text{Arylen}$ oder Heteroarylen, bedeutet.

Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone, in denen A_1 für

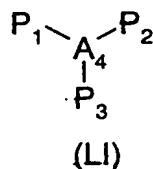


worin R_8 , R_9 , R_{11} und R_{10} die weiter oben angegebene Bedeutung haben, und A_2 für einen zweiwertigen Rest Z_5 oder Z_6



steht, wobei R_{13} , R_{14} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} und R_{27} die weiter oben angegebene Bedeutung haben.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolon der Formel (LI)

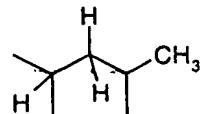


worin

P_1 , P_2 , P_3 unabhängig voneinander für jeweils einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe,

bestehend aus den Resten Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 , und

A_4 für einen trivalenten Rest, vorzugsweise für



steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorkommen.

Alkyl, Alkenyl oder Alkylen kann geradkettig, verzweigt, monozyklisch oder polyzyklisch sein. Bevorzugt sind C_1 - C_{25} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl oder C_1 - C_{24} Alkylen.

C_1 - C_{25} Alkyl ist daher zum Beispiel ganz besonders bevorzugt C_1 - C_4 Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, besonders bevorzugt C_1 - C_6 Alkyl, welches die für C_1 - C_4 Alkyl angegebene Bedeutung hat und zusätzlich für n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl steht, und bevorzugt C_1 - C_8 Alkyl, welches die für

C_1 - C_6 Alkyl angegebene Bedeutung besitzt und zusätzlich für beispielsweise n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl und 2-Ethylhexyl steht sowie insbesondere C_1 - C_{12} Alkyl, welches die für C_1 - C_8 Alkyl angegebene Bedeutung hat und zusätzlich für Decyl oder Dodecyl steht sowie C_1 - C_{25} Alkyl, welches die für C_1 - C_{12} Alkyl angegebene Bedeutung hat und zusätzlich Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tetracosyl oder Pentacosyl bedeuten kann.

Als mono- oder polyzyklische Alkylreste seien beispielhaft genannt:

C_4 - C_{12} Cycloalkyl wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl, Trimethylcyclohexyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl und 2-Adamantyl, insbesondere C_5 - C_{12} Cycloalkyl wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl,

C_1 - C_{24} Alkylen ist zum Beispiel Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sek.-Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, 2-Pentylen, 3-Pentylen, 2,2-Dimethylpropylen, n-Hexylen, n-Octylen, 1,1,3,3-Tetramethylbutylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Decylen, Menthyl, Dodecylen, Tetradecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Eicosylen, Heneicosylen, Docosylen oder Tetracosylen, bevorzugt C_1 - C_{12} Alkylen wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sek.-Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, 2-Pentylen, 3-Pentylen, 2,2-Dimethylpropylen, n-Hexylen, n-Octylen, 1,1,3,3-Tetramethylbutylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Decylen, besonders bevorzugt C_1 - C_8 Alkylen wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sek.-Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, 2-Pentylen, 3-Pentylen, 2,2-Dimethylpropylen, n-Hexylen, n-Octylen, 1,1,3,3-Tetramethylbutylen, 2-Ethylhexylen, ganz besonders bevorzugt C_1 - C_6 Alkylen wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, 2-Pentylen, 3-Pentylen, 2,2-Dimethylpropylen, n-Hexylen und insbesondere C_1 - C_4 Alkylen wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen.

Als mono- oder polyzyklische Alkylenreste seien beispielhaft genannt:

C_4 - C_{12} Cycloalkylen wie Cyclobutylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cycloheptylen, Cyclooctylen, Cyclononylen, Cyclodecyl, Cycloundecylen und Cyclododecyl, Trimethylcyclohexylen, Thujylen, Bornylen, 1-Adamantylen und 2-Adamantylen.

C_2 - C_{24} Alkenyl steht zum Beispiel für Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2,5-Hexadien-2-yl, oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Dodecenyl, Tetradecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Eicosenyl, Heneicosenyl, Docosenyl oder Tetracosenyl, wobei es insbesondere C_2 - C_{12} Alkenyl wie Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2,5-Hexadien-2-yl, oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Dodecenyl bedeutet.

Als mono- oder polyzyklische Alkenylreste seien beispielhaft genannt:

C_4 - C_{12} Cycloalkenyl wie 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl sowie 1-*p*-Menthens-8-yl, 4(10)-Thujens-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl.

C_1 - C_{25} Alkoxy ist $-O-C_1-C_{25}$ Alkyl, bevorzugt $-O-C_1-C_{12}$ Alkyl und besonders bevorzugt $-O-C_1-C_4$ Alkyl, wobei die Alkylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

C_1 - C_{25} Alkylamino ist $-NH-C_1-C_{25}$ Alkyl, bevorzugt $-NH-C_1-C_{12}$ Alky und besonders bevorzugt $-NH-C_1-C_4$ Alkyl, wobei die Alkylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

C_1 - C_{25} Dialkylamino ist $-N-(C_1-C_{25}Alkyl)_2$, bevorzugt $-N-(C_1-C_{12}Alky)_2$ und besonders bevorzugt $-N-(C_1-C_4Alkyl)_2$, wobei die Alkylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

Di- $(C_6-C_{24}Aryl)$ -amino ist $(C_6-C_{24}Aryl)_2N-$ oder $(C_6-C_{12}Aryl)_2N-$, bevorzugt $(C_6-C_{12}Aryl)_2N-$.

C_6-C_{24} Aryl steht beispielsweise für Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl, Phenanthryl, 2- oder 9-Fluorenyl oder Anthracenyl, bevorzugt für C_6-C_{12} Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl.

Eine C-C-Einfachbindung kann auch durch eine entsprechende Ethereinheit ersetzt sein wie C-O-C, beispielsweise bei C_4 Alkyl kann man $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ erhalten oder bei C_6 Alkyl $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$.

Mit Oxo substituiertes C₁-C₁₂Alkyl bedeutet, dass wenigstens eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe ersetzt ist, beispielsweise bei C₂Alkyl -C(=O)-CH₃.

Alkyl kann auch sowohl mit einer Oxo-Einheit versehen als auch durch eine -O-Einheit unterbrochen sein (Voraussetzung hierfür ist selbstverständlich die Anwesenheit von mindestens zwei C-Atomen in der Kette), beispielsweise -(CH₂)₃-O-C(=O)-C(CH₃)₃, -C(=O)-(CH₂)₆-OCH₃ oder -C(CH₃)₂-COO-(CH₂)₃-CH₃, -C(=O)-(CH₂)₆-OCH₂- oder -C(CH₃)₂-COO-(CH₂)₃-CH₂- oder bevorzugt beispielsweise -O-(C₁-C₆Alkylen)-COO(C₁-C₆Alkyl) wie -O-CH₂-COOCH₃, -O-(CH₂)₂-COOCH₃, -O-(CH₂)₃-COOCH₃ oder -O-(C₁-C₆Alkylen)-COOH wie -O-CH₂-COOH oder -O-(CH₂)₂-COOH.

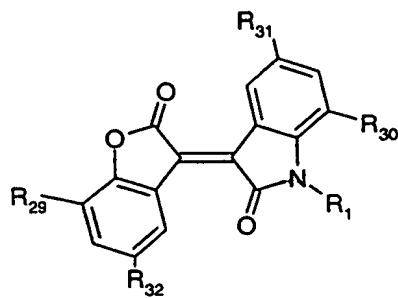
C₇-C₂₈Aralkyl steht beispielsweise für Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenyl-ethyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenyl-butyl, ω,ω-Dimethyl-ω-phenyl-butyl, ω-Phenyl-dodecyl, ω-Phenyl-octadecyl, ω-Phenyl-eicosyl oder ω-Phenyl-docosyl, bevorzugt für C₇-C₁₈Aralkyl wie für Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenyl-ethyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenyl-butyl, ω,ω-Dimethyl-ω-phenyl-butyl, ω-Phenyl-dodecyl oder ω-Phenyl-octadecyl, und besonders bevorzugt für C₇-C₁₂Aralkyl wie Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenyl-ethyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenyl-butyl, ω,ω-Dimethyl-ω-phenyl-butyl oder ω-Phenyl-dodecyl.

Als Heteroaryl kann man einen mehrfach ungesättigten heterozyklischen Rest aus 5 bis 18 Atomen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, O und S, welches mindestens 6 konjugierte π-Elektronen enthält, einsetzen, zum Beispiel Thienyl, Benzo[b]thienyl, Dibenzo[b,d]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Furfuryl, 2H-Pyranyl, Benzofuranyl, Isobenzofuranyl, Dibenzofuranyl, Phenoxythiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridyl, Bipyridyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Quinolizinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyl, Chinazolinyl, Cinnolinyl, Pteridinyl, Carbazolyl, Carbolinyl, Benzotriazolyl, Benzoxazolyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl oder Phenoxazinyl, vorzugsweise die oben genannten mono- oder bicyclischen heteroaromatischen Reste.

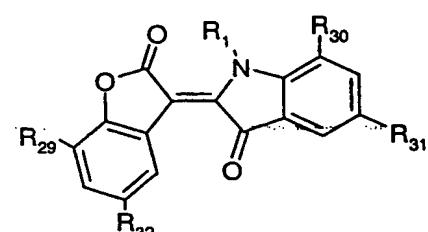
Halogen oder Hal steht für Chlor, Brom, Fluor oder Iod, bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Mit Halogen, Hydroxy, C₁-C₁₂Alkoxy oder Cyano einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₁₂Alkyl oder C₂-C₁₂Alkenyl ist beispielsweise 2-Chlor-ethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, β,β,β -Trifluorethyl, Trichlorvinyl, ω -Chlor-propyl, ω -Brom-butyl, Perfluorhexyl, Perfluor-dodecyl, 2-Hydroxy-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 2-Butoxy-ethyl, 2,3-Dihydroxy-propyl, 2,3-Dimethoxy-propyl, 2,3-Dimethoxy-propyl oder 2-Cyano-ethyl, bevorzugt Trifluormethyl, 2-Hydroxy-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder 2-Cyano-ethyl.

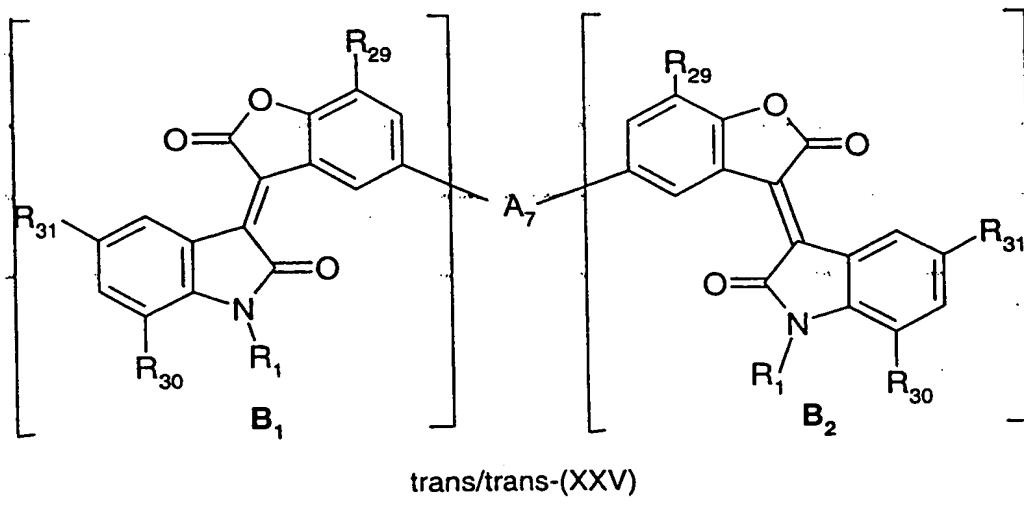
Besonders bevorzugte Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone sind Verbindungen der Formeln



trans-(XXIII)



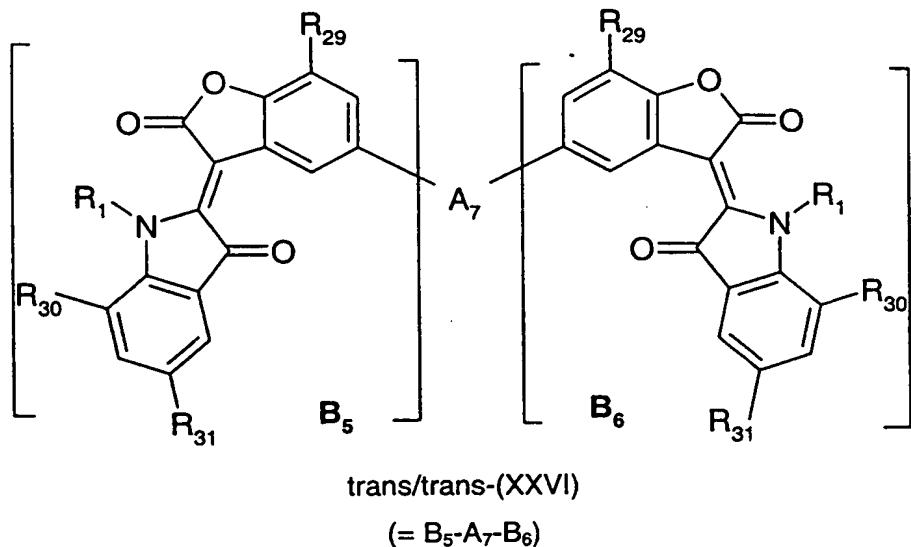
trans-(XXIV)



trans/trans-(XXV)

(= B₁-A₇-B₂)

- 11 -



worin

R₂₉, R₃₂, R₃₀ und R₃₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, -NO₂, R₃₃, -OR₃₄, -SR₃₄, insbesondere OC₉-C₁₈Alkyl oder SC₉-C₁₈Alkyl, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₃₄, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₃₄, (C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₃₄, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₃₄, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₃₄, -COOR₃₄, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₃₄, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₃₅R₃₆, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH

worin

R₃₃ für ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo, Cyano oder COOX, COOH substituiertes C₁-C₂₅Alkyl, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O unterbrochen sein kann, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, OR₃₅, NR₃₅R₃₆, CONR₃₅R₃₆, NR₃₇COR₃₅ oder NR₃₇COOR₃₅ substituiertes C₆-C₁₀Aryl oder C₇-C₁₀Aralkyl steht;

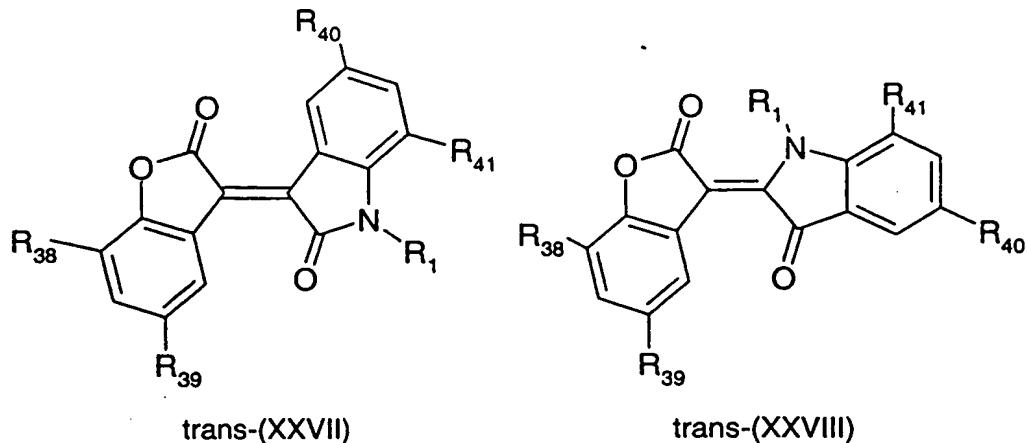
R₃₄, R₃₅, R₃₆ Wasserstoff oder R₃₃ bedeutet,

und

A₇ für eine Einfachbindung, C₁-C₂₄-Alkylen oder C₅-C₁₂-Cycloalkylen steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln

- 12 -



worin

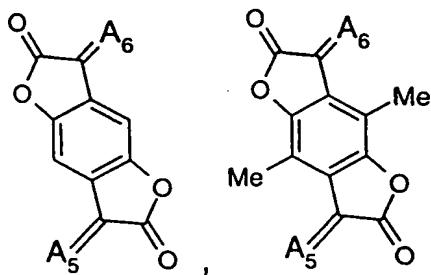
R₃₈, R₃₉, R₄₁ oder R₄₀, unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Brom, R₄₂ -OR₄₂, -SR₄₂, insbesondere -OC₁-C₁₈Alkyl oder -SC₁-C₁₈Alkyl sind,

worin

R₄₂ für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo, Cyano, -COOH, -COOC₁-C₁₈Alkyl oder -COOX substituiertes C₁-C₂₅Alkyl, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O unterbrochen sein kann (mit der Voraussetzung, dass mehr als ein C-Atom vorhanden ist), wie insbesondere -O-CH₂COOCH₃, oder für C₆-C₁₀Aryl oder C₇-C₁₀Aralkyl, steht.

Des weiteren ganz besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel (XXVII), worin R₃₈ tert.-Butyl und R₃₉ -OMe und R₄₁ und R₄₀ Wasserstoff bedeuten.

In der vorliegenden Erfindung wurden auch cis und trans Bisbenzofuranon-Derivate der Oxobenzofurylidene-Dihydroindolone gefunden, wie

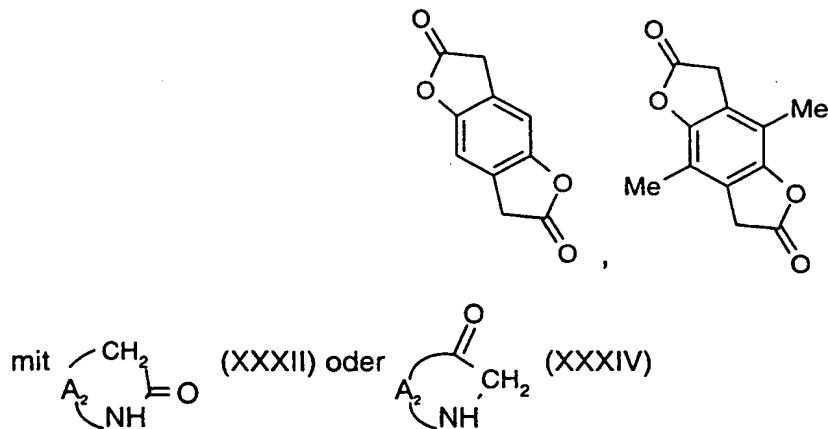


worin

A_5 und A_6 unabhängig voneinander für jeweils zwei Wasserstoffe stehen, unter der Massgabe, dass sie nicht gleichzeitig für zwei Wasserstoffe stehen; des weiteren stehen sie unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Isatin-Rest



Die obigen Bisbenzofuranon-Derivate der Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone sind nach den erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone zugänglich. Beispielsweise kann man sie herstellen, indem man Bisbenzofuranone



zur Reaktion bringt.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein erfindungsgemässes Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolon sowie gewünschtenfalls weitere Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen mit zwei Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolonen, bevorzugt zwei Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den erfindungsgemässen Verbindungen und den vier eingangs zitierten Verbindungen des Standes der Technik (trans-3-(2-Oxo-benzofuran-3-ylidene)-1,3-

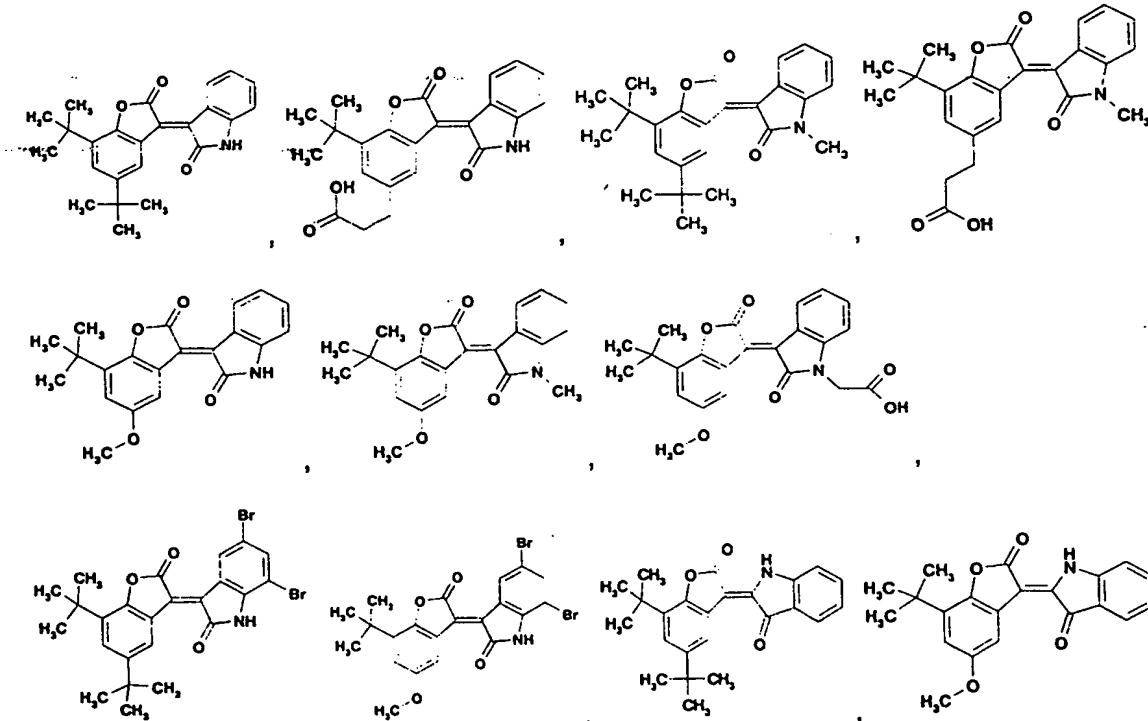
dihydro-indol-2-on, trans-2-(2-Oxo-benzofuran-3-ylidene)-1,2-dihydro-indol-3-on, das Kondensationsprodukt von 4,6-Dimethyl-cumarandion mit Indoxyl, und das Kondensationsprodukt von 5-Chlor-4,6-dimethyl-cumarandion mit Indoxyl.

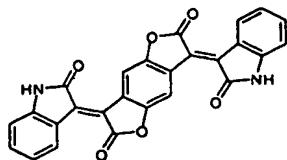
Das Molverhältnis der Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolonen in den Zusammensetzungen wählt man üblicherweise im Bereich von 99:1 bis 1:99.

Eine weitere Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen mit drei Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolonen, bevorzugt mit mindestens einer erfindungsgemässen Verbindung. Hierbei wählt man das Molverhältnis üblicherweise im Bereich von 98:1:1 bis 1:98:1 oder 1:1:98, insbesondere 25:50:25, wobei die Summen der Molverhältnisse sich immer zu 100 ergänzen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können nach an sich bekannten Methoden des Vermischens aus den Einzelverbindungen, oder durch Mischsynthese hergestellt werden (s.u.).

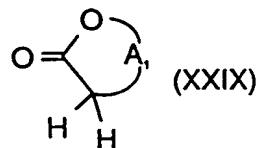
Als besonders bevorzugte erfindungsgemässen Verbindungen seien die folgenden genannt:





Die erfindungsgemäßen Verbindungen kann man in Analogie zum in Bull.Soc.Chim.Fr, (1942), Seiten 801-804 und 826-832, beschriebenen Verfahren herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Herstellung der Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone der Formeln trans-(Ia) und cis-(Ib) durch Umsetzung eines Benzofuranon-oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Isatin-Derivat in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, indem man eine Verbindung der Formel (XXIX)



in der A₁ die weiter oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel (XXX) oder (XXXa),



worin

Y für O, S, NH, N-(C₁-C₂₄Alkyl), N-(C₆-C₁₈Aryl) oder N-(C₇-C₂₈Aralkyl) und

Hal für Halogen stehen, und

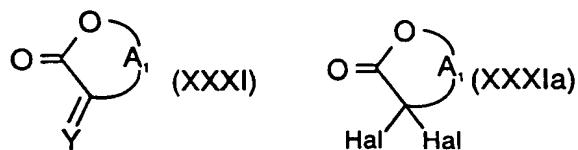
A₂ die weiter oben angegebene Bedeutung hat,

umsetzt.

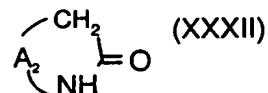
Anstelle der Carbonylverbindungen (XXX) (Y = 0) kann man selbstverständlich auch entsprechende "maskierte" Carbonylverbindungen (im folgenden auch als synthetische Äquivalente bezeichnet) wie Schiffsche Basen u.a. einsetzen. Dies gilt auch für alle weiter unten beschriebenen Verfahren.

Eine weitere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone der Formeln trans-(Ia) und cis-(Ib) durch Umsetzung

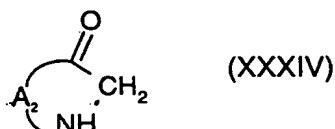
eines Benzofuranon- oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Oxindol-Derivat in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, indem man eine Verbindung der Formel (XXXI) oder (XXXIa)



mit einer Verbindung der Formel (XXXII)

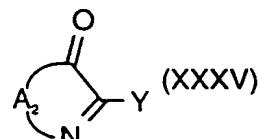


in der A₂, A₁, Y und Hal die weiter oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt. Eine weitere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln trans-(IIa) und cis-(IIb) durch Umsetzung eines Benzofuranon- oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Indoxyl-Derivat in Gegenwart einer Säure oder einer Base, indem man eine Verbindung der Formeln (XXXI) oder (XXXIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXIV)



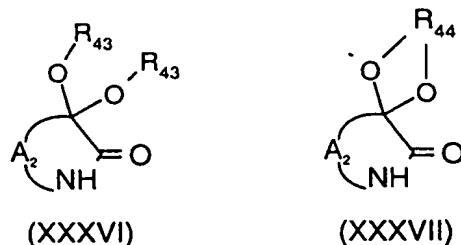
„worin A_2 die weiter oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt“

Eine weitere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln trans-(Ia), trans-(Ila) oder cis-(Ib), cis-(Ilb) durch Umsetzung eines Benzofuranon- oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Indoxyl- oder Isatin-Derivat in Gegenwart einer Säure oder einer Base, indem man eine Verbindung der Formel (XXXI) oder (XXXIa) mit (a) einem Imin der Formel (XXXV)



in der A₂ und Y die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben,
oder

(b) einem Ketal der Formeln (XXXVI) oder (XXXVII)



worin

R_{43} $\text{C}_1\text{-C}_6$ Alkyl und R_{44} einen unsubstituierten oder substituierten bivalenten $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylen-Rest wie beispielsweise $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, bedeuten,
umsetzt.

Bei allen erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich um chemisch ähnliche Umsetzungen, die den Kondensationsreaktionen sogenannter C-H-acider Verbindungen mit einem Elektrophil entsprechen und untenstehend gemeinsam beschrieben werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren Mischsynthesen gemäss den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, indem man
Mischungen von unterschiedlichen C-H-aciden Verbindungen der Formeln (XXIX), (XXXIV) oder (XXXII) mit einer Carbonylverbindung oder deren synthetischen Äquivalenten der Formeln (XXX), (XXXa) oder (XXXI), (XXXIa)
oder
Mischungen von unterschiedlichen C-H-aciden Verbindungen der Formeln (XXIX), (XXXIV) oder (XXXII) mit einem Imin der Formel (XXXV) oder Ketal der Formeln (XXXVI), (XXXVII) oder
Mischungen von verschieden substituierten Carbonylverbindungen oder deren synthetischen Äquivalenten der Formeln (XXX), (XXXa) oder (XXXI), (XXXIa) mit einer C-H-aciden Komponente der Formeln (XXIX), (XXXIV) oder (XXXII)
oder
Mischungen von unterschiedlichen Iminen der Formel (XXXV) oder Ketalen der Formeln (XXXVI), (XXXVII) mit einer C-H-aciden Komponente der Formeln (XXIX), (XXXIV) oder (XXXII) umsetzt.

Üblicherweise setzt man die Reaktionen in Gang, indem man die eine Reaktionskomponente zur anderen gibt. Die Reihenfolge der Zugabe spielt für die erfindungsgemässen Reaktionen in der Regel keine Rolle.

Das Molverhältnis der Carbonylverbindung oder deren synthetischem Äquivalent der Formeln (XXIX), (XXX), (XXXa) oder (XXXI), (XXXIa) oder einem Imin der Formel (XXXV) oder Ketal der Formel (XXXVII) zur CH-aciden Verbindung wählt man üblicherweise im Bereich von 1,5:1 bis 0,5:1, bevorzugt im Bereich von 1,2:1 bis 0,8:1 und ganz besonders bevorzugt beträgt es 1:1.

Das Molverhältnis des Bisbenzofuranons zum Isatin liegt im allgemeinen im Bereich von 1:5 bis 1:1,5 und bevorzugt im Bereich von 1:3 bis 1:2.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung bei erhöhter Temperatur durchzuführen, insbesondere im Bereich bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, beispielsweise im Bereich von 20 bis 200°C, bevorzugt von 60 bis 150°C.

Üblicherweise führt man die Umsetzung in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln durch. Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise Alkohole wie (C₁-C₂₅Alkyl)-OH, insbesondere Ethanol, Methanol, Isopropanol oder Säuren wie (C₁-C₂₅Alkyl)-COOH, insbesondere Essigsäure, oder Anhydride wie (C₁-C₂₅Alkyl)-COOCO-(C₁-C₂₅Alkyl) sowie dipolar-aprotische Lösungsmittel wie Acetonitril, Benzonitril, N,N'-Dimethylformamid, N,N'-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon, gewünschtenfalls halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische wie Benzin (als Gemisch verschiedener, im wesentlichen aliphatischer Kohlenwasserstoffe), Trichlorethan, Benzol oder unsubstituiertes oder mit Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzol wie Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol, oder Ester wie Ethylacetat, Butylacetat oder Ether wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Dioxan, EtOCH₂CH₂OH (z.B. als Cellosolve® von Fluka im Handel) oder Glykolether wie Ethylenglycolmethylether, Ethylenglycolethylether, Diethylenglycolmonomethylether oder Diethylenglycolmonoethylether, oder stickstoffhaltige Lösungsmittel wie Pyridin, Triethylamin, Picolin oder Chinolin, in Betracht. Die oben erwähnten Lösungsmittel können auch als Mischungen untereinander verwendet werden.

1 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel werden üblicherweise auf ein Gew.-% der Summe der Reaktanden eingesetzt.

Für die Herstellung von Verbindungen der Formeln (Ia) oder (Ib) hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, in alkoholischer oder essigsaurer Lösung im Bereich der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches zu arbeiten, beispielsweise im Bereich von 100 bis 130°C.

Besonders bevorzugt ist die Umsetzung in Gegenwart einer zusätzlichen organischen oder anorganischen Base oder Säure, insbesondere in Gegenwart von katalytischen Mengen einer Base oder Säure. Beispielsweise wählt man die Menge an Base oder Säure im Bereich von 0,1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der Ausgangsstoffe.

Als anorganische Basen kommen beispielsweise Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium sowie deren Hydroxide und Carbonate wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder Alkalimetallamide wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumamid oder Alkalimetallhydride wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid oder Erdalkalimetall- oder Alkalimetallalkoholate, aus primären, sekundären oder tertiären aliphatischen C₁-C₁₀-Alkyl-Alkoholen, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliummethylat, -ethylat, -n-propylat, -isopropylat, -n-butylat, -sek.-butylat, -tert.-butylat, -2-methyl-2-butylat, -2-methyl-2-pentylat, -isopropylat, -n-butylat, -sek.-butylat, -tert.-butylat, -2-methyl-2-butylat, -2-methyl-2-pentylat, -3-methyl-3-pentylat, -3-ethyl-3-pentylat, und weitere organische aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Stickstoffbasen, insbesondere Diazabicyclooctan, Diazabicycloundecan und 4-Dimethylaminopyridin und Trialkylamin wie Trimethyl- oder Triethylamin in Frage. Die oben erwähnten Basen können auch als Mischungen untereinander verwendet werden.

Als anorganische Säuren kommen beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Bortrifluorid in Betracht.

Als organische Säuren verwendet man zum Beispiel organische Sulfonsäuren oder Carbonsäuren wie unsubstituierte oder substituierte aliphatische, cycloaliphatische, carbocyclisch-aromatische, heterocyclisch-aromatische oder araliphatische Sulfon- oder Carbonsäuren.

Beispielsweise kann man als aliphatische Sulfonsäuren Methan-, Ethan-, n-Propan- oder Hexansulfonsäure oder deren entsprechende mit Fluor substituierte Derivate einsetzen.

Aliphatische Carbonsäuren bedeuten beispielsweise Ameisen-, Essig-, Propion-, Butyr-, Pivalin-, Capron-, 2-Ethylhexylcarboxylsäuren oder Fettsäuren wie Laurylsäure, Myricetin- oder Stearinsäure sowie deren mit Fluor substituierte Derivate.

Beispiele für cycloaliphatische Sulfon- oder Carbonsäuren sind Cyclohexancarbonsäuren, Campher-10-sulfonsäure oder deren mit Fluor substituierte Derivate.

Beispiele für carbocyclische-aromatische Sulfonsäuren sind Benzol-, Toluol-, Ethylbenzol-, Isopropylbenzol-, Dodecylbenzol- oder Dimethylbenzolsulfonsäuren, 2,4,6-triisopropylbenzolsulfonsäure, 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, -disulfonsäure oder -trisulfonsäure und deren entsprechend mit Alkyl oder Fluor substituierten Derivate.

Beispiele für heterocyclische-aromatische Sulfonsäuren sind Pyridin-, Thiophen- oder Pyrrolsulfonsäuren sowie deren entsprechend mit Fluor substituierte Derivate.

Beispiele für carbocyclische-aromatische Carbonsäuren sind Benzoesäure, Toluol-, Ethylbenzol-, Isopropylbenzol- oder Dimethylbenzolcarbonsäure, Naphthalincarbonsäure oder Anthracencarbonsäure und deren entsprechend mit Fluor substituierte Derivate.

Beispiele für araliphatische Carbonsäuren sind Benzylcarbonsäuren, α -Methylbenzylcarbonsäuren und Cinnamylsäure sowie deren entsprechend mit Fluor substituierten Derivate.

Ferner wird in einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens eine C-H-acide Verbindungen mit Ketalen in Gegenwart einer Base und anschliessend einer Säure umgesetzt. Die Rolle des Ketals ist es üblicherweise, die 3-Carbonylgruppe temporär während der basisch katalysierten selektiven Kondensation an der 2-Carbonylgruppe gegen Kondensation zu schützen. Nach der Kondensation wird das Ketal im allgemeinen mit Säure abgespalten und die Carbonylgruppe freigesetzt.

Die Aufarbeitung und Isolation der erfindungsgemässen Verbindungen erfolgt in der Regel nach Methoden, die dem Fachmann allgemein bekannt sind. Üblicherweise filtriert man das

ausgefallene Rohprodukt und wäscht den Filterrückstand mit vorzugsweise einem Lösungsmittel, in dem das Reaktionsprodukt nur schlecht löslich ist. Gewünschtenfalls kann man das Rohprodukt vor der Isolation noch Reinigungsoperationen unterziehen. Hierzu kann man beispielsweise die organische Phase, enthaltend das Reaktionsprodukt, mit Wasser, insbesondere salzaurem Wasser oder einer Natriumhydroxidlösung, waschen und anschliessend die organische Phase isolieren und aufkonzentrieren, bevorzugt bis zur Trockene. In einer weiteren Variante der Aufarbeitung kann man das organische Reaktionsprodukt auch direkt eindampfen und anschliessend beispielsweise durch Umkristallisation oder säulenchromatographische Trennung reinigen. Die Isolation erfolgt im Falle der Umkristallisation üblicherweise durch Filtration und anschliessender Wäsche des Filterrückstandes mit vorzugsweise einem Lösungsmittel, in dem das Reaktionsprodukt nur schlecht löslich ist. Die säulenchromatographierte organische Phase enthaltend das Reaktionsprodukt kann direkt eingedampft werden. Gewünschtenfalls können die Reaktionsprodukte nach der Isolation getrocknet werden. Hierfür benutzt man in der Regel allgemein bekannte Trocknungsapparate wie Trockenschränke oder Schaufeltrockner.

Für die Herstellung von Verbindungen der Formeln (IIa) oder (IIb) hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, in Gegenwart von Säuren oder Anhydriden wie Essigsäure oder Essigsäureanhydrid zu arbeiten.

Die Edukte für dieses Verfahren werden in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt. Isatin-Verbindungen können nach allgemein bekannten Methoden wie zum Beispiel von W. C. Sumpter in Chem. Rev. 34, 413, 1944, beschrieben hergestellt werden. Die N-Alkylierung von Isatinen ist ebenfalls allgemein bekannt und beispielsweise von O. M. Radul et al. in Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 353, 1983, beschrieben.

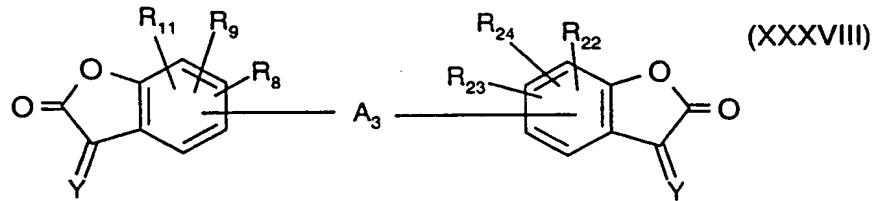
Die Herstellung der Oxo-benzofuranyl-Verbindungen ist ebenfalls allgemein bekannt oder kann in Analogie zu bekannten Methoden der Herstellung von in 3-Stellung unsubstituierten Furanon und 3-Oxo-Furanonverbindungen erfolgen. In 3-Stellung unsubstituierte Furanone können beispielsweise analog dem Verfahren von H.-D. Becker, K. Gustafsson, J.Org.Chem.42, 2966 (1977) aus Phenolen durch Umsetzung mit Glyoxal hergestellt werden.

Bisbenzofuranone sind bekannt und werden zum Beispiel nach J.H. Wood, L. Cox, Org. Synth. III, 286 (1955) hergestellt, oder (4,8- Dimethyl-3,7-dihydro-benzo(1,2-b-4,5-b')difuran-

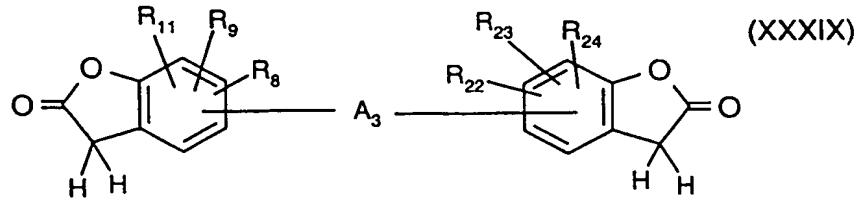
2,6-dione wird beispielsweise nach L.I. Smith, J. Nichols, J. Am. Chem. Soc., 65, 1739 (1943) hergestellt.

3-Oxo-Furanonverbindungen können durch Oxidation von in 3-Stellung unsubstituierten Furanonverbindungen, oder durch Oxidation von 3-Hydroxy-Furanonverbindungen nach allgemein bekannten Methoden zur Oxidation von Hydroxy- zu Keto-Verbindungen hergestellt werden. Diese sind beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 4/1a & 4/1b beschrieben. In J. Org. Chem., 56, Seite 6110 (1991), von Z- Ma, J.M. Bobbitt ist die Oxidation mit Nitroxiden beschrieben. 3-Hydroxy-Furanonverbindungen können in Analogie zu dem Verfahren von 3-Hydroxy-Benzofuranonen, das in US 5,614,572 beschrieben ist, hergestellt werden. Des weiteren können 3-Oxo-Furanonverbindungen in Analogie zum Verfahren von D.J. Zwaneburg und W.A.P. Reyen, das in Synthesis, 624, von 1976 beschrieben ist, hergestellt werden.

Eine weitere Ausführungsform betrifft die Herstellung der erfindungsgemässen Bis-(Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone) aus Bis-(Furanonverbindungen) der Formel (XXXVIII)



oder der Formel (XXXIX)



hergestellt, oder aus entsprechenden Bis-Isatin- oder Indoxylverbindungen oder Mischungen davon.

In Analogie zur Herstellung der Bis-Verbindungen können die Tris- oder Poly-Verbindungen aus Tris-bzw.Poly-(Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone) aus Tris- bzw.Poly-(Furanonverbindungen) oder Tris- bzw.Poly-(Isatin- oder Indoxylverbindungen) hergestellt werden. Die Herstellung von Polyisatinen ist aus GB-A 1,251,082 bekannt.

Selbstverständlich können viele Oxo-benzofuranyliden-Dihydroindolone auch aus anderen Oxo-benzofuranyliden-Dihydroindolonen hergestellt werden, indem deren Substituenten als funktionelle Gruppen ohne Veränderung des Oxo-benzofuranyliden-Dihydroindolone-Grundgerüstes chemisch modifiziert werden. Der Fachmann kennt unzählige Methoden, womit Substituenten in andere Substituenten umgewandelt werden können, beispielsweise diejenigen, welche in der Serie "Compendium of Organic Synthetic Methods" (Wiley & Sons, New York, ab 1971) offenbart sind. Zweckmässige Reaktionsbedingungen sind solche, worunter aufgrund der bekannten Reaktivität des Oxo-benzofuranyliden-Dihydroindolons nicht zu erwarten ist, dass dessen Lakton- oder Laktambindungen gespalten, oder dessen Doppelbindung reduziert oder sonst verändert wird. Zum Beispiel kann man neue Ester- oder Amid-Derivate nach allgemein bekannten Synthesemethoden herstellen wie sie zum Beispiel in *Organic Syntheses, Collective Vol. I-VII*, beschrieben werden. Bevorzugt werden insbesondere Ester die durch Umesterung oder Veresterung von Verbindungen der Formel (Ia), (Ib), (IIa) oder (IIb) beispielsweise mit diversen Alkoholen unter allgemein bekannten Synthese- und Katalyse-Bedingungen, wie zum Beispiel bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, bei Alkoholmengen von 2 bis 200 Äquivalenten bezogen auf ein Äquivalent der Verbindung der Formeln (Ia), (Ib), (IIa) oder (IIb), gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, hergestellt werden.

Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (IIa) oder (IIb) werden zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 70 Gew.-%, üblicherweise von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende organische oder anorganische, hochmolekulare oder niedermolekulare, insbesondere hochmolekulare organische Material, eingesetzt.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares, insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäss Verbindung oder die oben beschriebenen erfindungsgemässen Zusammensetzungen in einer färberisch wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,01 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen oder Zusammensetzungen als Farbmittel, insbesondere zum Einfärben oder

Pigmentieren von organischem oder anorganischem, hochmolekularem oder niedermolekularem, insbesondere hochmolekularem organischem Material.

Es ist aber ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen und Zusammensetzungen als Gemische, feste Lösungen oder Mischkristalle, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit Farbmitteln einer anderen chemischen Klasse kombiniert werden, zum Beispiel mit Farbstoffen oder Pigmenten wie ausgewählt aus der Gruppe der Diketopyrrolopyrrole, Chinacridone, Perylene, Dioxazine, Anthrachinone, Indanthrone, Flavanthrone, Indigos, Thioindigos, Chinophthalone, Isoindolinone, Isoindoline, Phthalocyanine, Metallkomplexe, Azopigmente und Azofarbstoffe.

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden Polymeren können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Falle ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte in eine feindisperse Form überzuführen. Dies kann auf an sich bekannte Weise geschehen. Je nach Verbindung und Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die Farbmittel als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden.

Das hochmolekulare Material kann organisch oder anorganisch sein, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze oder trockene Öle, Kautschuk oder Casein oder um abgewandelte Naturstoffe wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder -ester wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, -propionat, oder -butyrat, Celluloseactobutyrat sowie Nitrocellulose, handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duro- und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, zum Beispiel durch Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Zur Klasse der Polymeren gehören beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylene, ferner substituierte Polyolefine wie Polymerisate von Monomeren wie Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Fluorpolymerisate wie zum Polyfluorethylen, Polytrifluorochlorethylen oder Tetrafluorethylen/Hexafluoropropylen-Mischpolymerisat sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, insbesondere ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) oder EVA (Ethylen/Vinylacetat). Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze kann man beispielsweise Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und Kondensationsprodukte von Formaldehyd und

Harnstoff oder Thioharnstoff, des weiteren Melamin, die sogenannten Aminoplaste, ferner die als Lackharze verwendeten Polyester, entweder gesättigte wie Alkydharze, als auch ungesättigte wie Maleinharze, ferner lineare Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, Polypyrenoxide, Silikone oder Silikonharze verwenden.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen zur Herstellung von Tinten, für Drucktinten in Druckverfahren, für den Flexodruck, Siebdruck, Verpackungsdruck, Sicherheitsfarbdruck, Tiefdruck oder Offsetdruck, für Druckvorstufen sowie für Textildruck, für Büro-, Heimanwendungen oder graphische Anwendungen wie beispielsweise für Papierwaren, für Kugelschreiber, Filzstifte, Faserstifte, Pappe, Holz, (Holz-)Beizen, Metall, Stempelkissen oder Tinten für Impact-printing Verfahren (mit Stossdruckfarbbänder); zur Herstellung von Farbmitteln, für Lacke, die in der Industrie- oder im Gewerbe, für die Textildekoration und die industrielle Markierung genutzt werden können; insbesondere Farbmittel für Walz-, Pulver- oder Automobillose, für high-solids (lösungsmittelarme), für wasserhaltige oder metallische Lacke oder für pigmentierte Formulierungen, für wässrige Anstrichfarben, für Mineralöle, Schmierfette oder Wachse; zur Herstellung von gefärbten Kunststoffen für Beschichtungen, Fasern, Platten oder Formträgern; zur Herstellung von non-impact-printing Material (Nicht-Stossdruckmaterial) für digital-printing (Digitale Druckverfahren), für das thermische Wachs-Transfer-Druck-Verfahren, das Tintenstrahl-druck-Verfahren oder für das thermische Transferdruck-Verfahren; zur Herstellung von Farbfiltern, insbesondere für sichtbares Licht im Bereich von 400 bis 700 nm, für Flüssigkristallbildschirme (Liquid Crystal Display, LCD) oder Charge Combined Device (CCD); zur Herstellung von Kosmetik oder zur Herstellung von polymeren Farbpartikeln, von Tonern, dry copy toners (Trockenkopier-Farblacke), liquid copy toners (Flüssigkopier-Farblacke) oder elektrophotographische Toner.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Tinten, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemässen Verbindung oder Zusammensetzung.

Verfahren zur Herstellung von Tinten insbesondere für den Tintenstrahldruck sind allgemein bekannt und zum Beispiel in US 5,106,417 beschrieben.

Man kann beispielsweise die Tinten herstellen, indem man die erfindungsgemässen Verbindungen mit polymeren Dispergierungsmitteln vermischt. Das Vermischen der erfindungsgemässen Verbindungen mit dem polymeren Dispergierungsmittel erfolgt bevorzugt nach allgemein bekannten Methoden des Vermischens wie Rühren oder Mixen, vorzugsweise empfiehlt es sich, Intensivmixer oder Hochleistungsrührer (wie Ultraturrax®) zu verwenden.

Beim Vermischen der erfindungsgemässen Verbindungen oder Zusammensetzungen mit polymeren Dispergierungsmitteln verwendet man zweckmässig ein mit Wasser verdünnbares organisches Lösungsmittel.

Zweckmässig wählt man das Gewichtsverhältnis der erfindungsgemässen Verbindungen oder Zusammensetzungen zur Tinte im Bereich von 0,0001 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Tinten, indem man hochmolekulares organisches Material mit einer färberisch wirksamen Menge der erfindungsgemässen Verbindungen oder Zusammensetzungen miteinander vermischt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Farbmittel enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemässen Verbindung oder Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemässen Verbindung oder Zusammensetzung vermischt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung gefärbte Kunststoffe oder polymere Farbpartikel enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemäße Verbindung oder Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung oder Zusammensetzung miteinander vermischt.

Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemäßen Farbmitteln oder Zusammensetzungen erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Farbmittel gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch das Farbmittel im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit dem beigemischten Farbmittel wird in der Regel hierauf nach an sich bekannten Verfahren verarbeitet wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder durch Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material üblicherweise seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen des Farbmittels kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise ein pulverförmiges erfindungsgemässes Farbmittel und ein granuliertes hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen des Farbmittels ins hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmässigere Resultate erhalten werden können.

Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher zuzusetzen. Als solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemäßen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Farbmittels in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemäßen Verbindungen oder

Zusammensetzungen Bestandteile wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente in den jeweils gewünschten Mengen zuzufügen.

Zum Einfärben von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen, gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Füllmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert oder gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert oder löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Die Verarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Filmziehen oder einer der vielen Druckmethoden, worauf der Lack oder die Druckfarbe, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, zweckmäßig thermisch oder durch Bestrahlung gehärtet wird.

Handelt es sich beim zu färbenden hochmolekularen Material um einen Lack, so kann es sich um eine gewöhnlichen Lack, oder auch um einen Speziallack, beispielsweise einen Automobilack, bevorzugt um eine beispielsweise Metall- oder Glimmer-Partikel enthaltende Metalleffektlackierung, handeln.

Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere auch in Form von Fasern sowie von Druckfarben. Bevorzugte, erfindungsgemäss einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante $\geq 2,5$, insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat, Polystyrol und PMMA. Ganz besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat oder PMMA, insbesondere aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBTP).

Des weiteren besonders bevorzugt ist die Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen.

Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung Non-impact-printing-Material, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemäße Verbindung oder Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Non-impact-printing-Material, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung oder Zusammensetzung miteinander vermischt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Farbfiltern enthaltend ein transparentes Substrat sowie darauf aufgebracht eine rote, blaue und grüne Schicht in beliebiger Reihenfolge, indem man zur Herstellung der roten, blauen und grünen Schichten je eine entsprechend gefärbte erfindungsgemäße Verbindung oder Zusammensetzung verwendet.

Die verschiedenfarbigen Schichten weisen bevorzugt derartige Muster auf, dass sie auf mindestens 5% ihrer jeweiligen Fläche nicht überlappen und ganz besonders bevorzugt überhaupt nicht überlappen.

Die Farbfilter lassen sich beispielsweise unter Verwendung von Tinten, insbesondere Drucktinten, die die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen enthalten, beschichten, oder beispielsweise durch Vermischung einer erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen mit chemisch, thermisch oder photolytisch strukturierbarem hochmolekularem Material ("resist") herstellen. Die weitere Herstellung kann man beispielsweise analog zu der in EP-A 654 711 beschriebenen Methode durch Aufbringen auf ein Substrat, wie ein LCD, anschliessende Photostrukturierung und Entwickeln durchführen.

Des weiteren umfasst die Erfindung ein transparentes Substrat, das mit je einer roten, blauen und grünen Schicht je einer entsprechend gefärbten erfindungsgemäßen Verbindung oder Zusammensetzung, enthaltend pigmentiertes hochmolekulares organisches Material, beschichtet ist. Die Reihenfolge der Beschichtung spielt in der Regel keine Rolle. Bevorzugt weisen die verschiedenfarbigen Schichten derartige Muster auf, dass sie auf mindestens 5% ihrer jeweiligen Fläche nicht überlappen, besonders bevorzugt überhaupt nicht überlappen.

Ferner umfasst die vorliegende Erfindung auch Farbfilter enthaltend ein transparentes Substrat sowie darauf aufgebracht eine rote, blaue und grüne Schicht, je erhältlich aus einer entsprechend gefärbten erfindungsgemässen Verbindung oder Zusammensetzung.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung Toner enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemässen oder Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Tonern, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemässen oder erfindungsgemäss hergestellten Verbindung oder Zusammensetzung miteinander vermischt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Toner, Lacke, Tinten oder gefärbte Kunststoffe hergestellt, indem man Masterbatches von Tonern, Lacken, Tinten oder gefärbten Kunststoffen in Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten bearbeitet.

Eine färberisch wirksame Menge einer erfindungsgemässen oder erfindungsgemäss hergestellten Verbindung oder Zusammensetzung bedeutet in der vorliegenden Erfindung in der Regel 0,0001 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des damit gefärbten oder pigmentierten Materials.

Wenn die erfindungsgemässen oder erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen oder Zusammensetzungen in den angewandten Polymeren gelöst vorliegen, zeichnen sie sich durch einen reinen Farbton, grosse Farbstärke, hohe Licht- und Wettgerechtigkeit sowie Hitzeechtheit, insbesondere von PET, PMMA, PS und PC und ausserdem durch hohe Fluoreszenz aus. Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Druckfarben, zeichnen sich durch einen reinen Farbton, hohe Farbstärke, hohe Sättigung, hohe Transparenz, gute Überlackier-, Migrations-, Reib-, Licht-, Wetter- und insbesondere Hitzeechtheit sowie durch einen guten Glanz aus. Die Farbmittel besitzen eine gute Dispergierbarkeit und im allgemeinen gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln. Sie eignen sich in Sonnenenergie-Kollektoren und zur Herstellung von Laser-Strahlen. In Mischungen enthaltend die erfindungsgemässen

Verbindungen, werden wunderschöne Farbnuancen erhalten. Besonders vorteilhaft ermöglichen asymmetrische Oxobenzofuranylen-Dihydroindolone sowie Bis- oder Tris-(Oxobenzofuranylen-Dihydroindolone) weitere Farbtöne und bieten die Möglichkeit, durch die Wahl der Substituenten, deren Löslichkeit zu beeinflussen.

Beispiele

Beispiel 1: 3-(5,7-Di-tert-butyl-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1,3-dihydro-indol-2-on:

14,7 g (0,1 Mol) Isatin, 24,6 g (0,1 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, hergestellt analog der Methode von H.-D. Becker und K. Gustaffson, die in J. Org. Chem., 42, 2966 von 1977 beschrieben ist, und 0,75 g p-Toluolsulfonsäure in 75 ml Essigsäure werden 17 h unter Stickstoff zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag wird abfiltriert, und der Filterrückstand mit Methanol gewaschen und anschliessend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 27,7 g (74% d. Th.). Schmelzpunkt: 277-284°C.

C: ber./gef. 76,77/76,75; H: ber./gef. 6,71/6,74; N: ber./gef. 3,73/3,56

Beispiel 2: 3-[7-tert-Butyl-2-oxo-3-(2-oxo-1,2-dihydro-indol-3-yliden)-2,3-dihydro-benzofuran-5-yl]-propionsäure:

A) 3-(7-tert-Butyl-2-oxo-2,3-dihydro-benzofuran-5-yl)-propionsäure

66,7 g (0,3 Mol) 3-(3-tert-Butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure (hergestellt analog zu der in JP-A2- 63/227542 beschriebenen Methode), in 58 g (0,4 Mol) 40 gew.-%iger, wässriger Glyoxal-Lösung und 3 ml 32 gew.-%iger Salzsäure werden in 200 ml Essigsäure 6 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Gemisch in 600 ml Eiswasser gegossen, und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterrückstand wird mit Wasser gewaschen und anschliessend bei 60°C g getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Toluol werden 54,3 g (69% d.Th.) 3-(7-tert-Butyl-2-oxo-2,3-dihydro-benzofuran-5-yl)-propionsäure erhalten. Schmp. 167-169°C

B) 7,36 g (0,05 Mol) Isatin, 13,1 g (0,05 Mol) 3-(7-tert-Butyl-2-oxo-2,3-dihydro-benzofuran-5-yl)-propionsäure aus Beispiel 2A und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 50 ml Essigsäure 23 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12,2 g (63% d.Th.). Schmp. 228-252°C.

C: ber./gef. 70,58/70,31; H: ber./gef. 5,41/5,52; N: ber./gef. 3,58/3,40

Beispiel 3: 3-(5,7-Di-tert-butyl-2-oxo-benzofuran-3-ylidene)-1-methyl-1,3-dihydro-indol-2-on
8,05 g (0,05 Mol) N-Methylisatin (von Aldrich), 12,3 g (0,05 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on und 0,4 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 40 ml Essigsäure 19 h zum Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Methanol gewaschen und anschliessend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15,3 g (79% d.Th.).

Schmp.: 235-237°C.

C: ber./gef. 77,09/77,06; H: ber./gef. 6,99/7,07; N: ber./gef. 3,60/3,88

Beispiel 4: 3-[7-tert-Butyl-3-(1-methyl-2-oxo-1,2-dihydro-indol-3-yliden)-2-oxo-2,3-dihydro-benzofuran-5-yl]-propionsäure:

16,1 g (0,1 Mol) N-Methylisatin, 26,2 g (0,1 Mol) 3-(7-tert-Butyl-2-oxo-2,3-dihydro-benzofuran-5-yl)-propionsäure (siehe Beispiel 2) und 2 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 80 ml Essigsäure 24 h zum Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 80 ml Methyl-tert.-butyl-ether verdünnt und anschliessend filtriert. Der Filterrückstand wird mit Methyl-tert.-butyl-ether gewaschen und anschliessend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 28,5 g (70% d.Th.).

Schmp.: 231-232°C.

C: ber./gef. 71,10/71,03; H: ber./gef. 5,72/5,62; N: ber./gef. 3,45/3,62

Beispiel 5: 3-(7-tert-Butyl-5-methoxy-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1,3-dihydro-indol-2-on (Z/E-Gemisch).

6,6 g (0,03 Mol) 7-tert.-Butyl-5-methoxy-3H-benzofuran-2-on (hergestellt analog zu der Methode aus J. Org. Chem., 42 (1977) 2966) (man erhält farblose Kristalle mit einem Schmp. 116-118°C), 4,4 g (0,03 Mol) Isatin und 0,25 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 25 ml Essigsäure 15 h zum Rückfluss erhitzt. Danach werden 50 ml Ethanol zugegeben und die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird mit Methanol gewaschen und anschliessend bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,9 g (47% d.Th). Schmp.: 247-258°C. C: ber./gef. 72,19/72,09; H: ber./gef. 5,48/5,52; N: ber./gef. 4,01/4,09

Beispiel 6: 3-(7-tert-Butyl-5-methoxy-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1-methyl-1,3-dihydro-indol-2-on:

11,0 g (0,05 Mol) 7-tert-Butyl-5-methoxy-3H-benzofuran-2-on und 8,1 g (0,05 Mol) N-Methylisatin und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 40 ml Essigsäure 24 h zum Sieden erhitzt. Danach werden 40 ml Methanol zugegeben und die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und abfiltriert. Der Filterrückstand wird mit Methanol gewaschen und anschliessend mit 100 ml n-Butanol versehen und 15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird auf 5°C abgekühlt und abfiltriert. Der Filterrückstand wird anschliessend bei 60°C getrocknet. Man erhält 13,4 g (74% d.Th.).

Schmp.: 188-190°C.

C: ber./gef. 72,71/72,52; H: ber./gef. 5,82/5,69; N: ber./gef. 3,85/3,65

Beispiel 7: [3-(7-tert-Butyl-5-methoxy-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-2-oxo-2,3-dihydro-indol-1-yl]-essigsäure:

A) (2,3-Dioxo-2,3-dihydro-indol-1-yl)-essigsäure-tert.butyl ester:

44,1 g (0,3 Mol) Isatin, 62,5 g (0,45 Mol) Kaliumcarbonat und 66,2 g (0,34 Mol) Bromessigsäure-tert.butyl-ester (von Aldrich) werden in 100 ml N,N'-Dimethylformamid bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Gemisch wird dann in 800 ml Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol - Hexan (1:1) werden 608 g (78% d.Th.) Produkt mit einem Schmp. von 119-121°C erhalten.

B) 25,4 g (0,097 Mol) des oben erhaltenen (2,3-Dioxo-2,3-dihydro-indol-1-yl)-essigsäure-tert.-butylesters und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 50 ml Essigsäure 16 h zum Sieden erhitzt. Danach werden 50 ml Wasser zugegeben und die erhaltene Suspension wird daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wird abfiltriert, und der Filterrückstand mit 50 gew.-%iger Essigsäure gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 31,8 g (80% d. Th.). Schmp.: 264-266°C; C: ber./gef. 67,81/67,79; H: ber./gef. 5,20/4,94; N: ber./gef. 3,44/3,32

Beispiel 8: 5,7-Dibromo-3-(5,7-di-tert-butyl-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1,3-dihydro-indol-2-on (Z/E-Gemisch):

7,6 g (0,025 Mol) 5,7-Dibromisatin (hergestellt analog zu der in Collect. Czech. Chem. Commun., 55 (1990) 2963 beschriebenen Methode), 5,5 g (0,025 Mol) 7-tert.-Butyl-5-methoxy-3H-benzofuran-2-on und 0,25 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 25 ml Essigsäure 17 h zum Sieden erhitzt. Danach werden 40 ml Methanol zugegeben und die

erhaltene Suspension wird auf 5°C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, der Filterrückstand mit Methanol gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 11,9 g (94% d.Th.). Schmp.: 232-256°C.

C: ber./gef. 54,06/54,35; H: ber./gef. 4,35/4,22; N: ber./gef. 2,63/2,57

Beispiel 9: 5,7-Dibromo-3-(7-tert.-butyl-5-methoxy-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1,3-dihydro-indol-2-on (Z/E-Gemisch)

7,6 g (0,025 Mol) 5,7-Dibromisatin, 6,15 g (0,025 Mol) 5,7-Di-tert.-butyl-3H-benzofuran-2-on und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 25 ml Essigsäure 21 h zum Sieden erhitzt. Danach werden 40 ml Methanol zugegeben und die so erhaltene Suspension wird auf 5°C gekühlt. Der daraufhin erhaltene Feststoff wird abfiltriert, der Filterrückstand mit Methanol gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 10,7 g (80% d.Th.). Schmp.: 303-314°C. C: ber./gef. 49,73/49,46; H: ber./gef. 3,38/3,45; N: ber./gef. 2,76/2,73

Beispiel 10: 2-(5,7-Di-tert-butyl-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1,2-dihydro-indol-3-on:

20 g (0,08 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 13,2 g (0,08 Mol) 2-Chloro-indol-3-on (hergestellt analog zu der in Synthesis, 496 (1974) beschriebenen Methode) in 150 ml Toluol und 30 ml Triethylamin werden 4 h bei 40°C gerührt. Danach werden 500 ml Ethylacetat zugegeben und die so erhaltene Mischung wird mit 500 ml 5 gew.-%iger verdünnter Salzsäure und danach mit 500 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte Ethylacetat-Phase wird anschliessend über Natriumsulfat getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird nach Abdestillation des Lösungsmittels aus Butanol-Toluol (1:1) umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 9,3 g (31% d.Th.).

Schmp.: 290-292°C.

C: ber./gef. 76,77/76,94; H: ber./gef. 6,71/6,89; N: ber./gef. 3,73/3,61

Beispiel 11: 2-(7-tert-Butyl-5-methoxy-2-oxo-benzofuran-3-yliden)-1,2-dihydro-indol-3-on:

23,5 g (0,160 Mol) Isatin werden in 200 ml Chlorbenzol vorgelegt und mit 35 g (0,168 Mol) Phosphorpentachlorid versetzt. Die Suspension wird langsam unter lebhafter HCl-Bildung auf 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur 90 Minuten gerührt. Danach werden 100 ml Chlorbenzol und gebildetes Phosphoroxychlorid abdestilliert. Die zurückbleibende Lösung wird mit 35,2 g (0,160 Mol) 7-tert.-Butyl-5-methoxy-3H-benzofuran-2-on versetzt, anschliessend 2 h bei 130°C nachgerührt und dann durch Abdestillieren von 50 ml Chlorbenzol aufkonzentriert. Anschliessend werden 200 ml Methanol zugegeben, dann die Suspension auf 5°C abgekühlt und danach filtriert. Der Filterrückstand wird durch

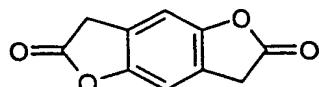
Chromatographie auf Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch von Toluol, Ethylacetat und Methanol im Mischungsverhältnis (4:3:3) gereinigt. Die reinen Fraktionen werden einmal aus Butanol-Toluol (1:1) umkristallisiert und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 6,7 g (12% d. Th.).

Schmp.: 239-240°C.

C: ber./gef. 72,19/72,03; H: ber./gef. 5,48/5,42; N: ber./gef. 4,01/4,17

Beispiel 12a: Herstellung des Bisbenzofuranons

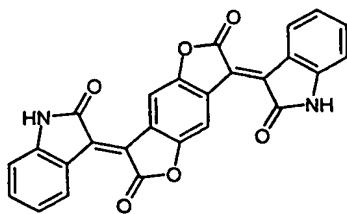
2,5-Dihydroxybenzol-1,4-diessigsäure, 10 g (44,2 mmol), (käuflich bei Aldrich) Toluol, 500 ml, und Essigsäureanhydrid, 100 ml, werden bei 90°C 4,5 h lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird mit Toluol, 50 ml, gewaschen und dann im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Man erhält 7,1 g des Bisbenzofuranons



Die Ausbeute beträgt 85% d. Th..

Beispiel 12b: Umsetzung des Bisbenzofuranons mit Isatin

Bisbenzofuranons, 2,0 g (hergestellt nach Beispiel 12a), Isatin, 3,09 g (käuflich bei Fluka purum) und Toluonsulfonsäure, 0,5 g, (käuflich bei Fluka purum) werden in Essigsäure, 30 ml, bei 115°C 16 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Essigsäure, 30 ml, und Methanol, 50 ml, gewaschen, und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 4,5 g eines violetten Pulvers der Verbindung untenstehender Formel



LDI-TOF(laser desorption ionisation/time of light): (M⁺) = 448

Beispiel 13: Herstellung von Spritzgussplatten

Allgemeine Vorschrift: Ein erfindungsgemässes Oxobenzofuranylidien-Dihydroindolon wird mit 1500 g bei 473-543 K vorgetrocknetem Kunststoff kurz von Hand, dann während 5 min

bei 50 U/min auf einem Taumelmischer gemischt. Diese Mischung wird anschliessend auf einem 25 mm 1 Schnecken-Extruder (Collin) bei 543 K vorextrudiert. Anschliessend wird das Extrudat auf einer Mikroprozessor-gesteuerten Spritzgussmaschine (™Ferromatik FM 40, Klöckner) zu Spritzlingen (65 mm x 25 mm x 1,5 mm grosse Plättchen) verarbeitet. Die Verweilzeit des Polymers beträgt, wenn nicht anders vermerkt, 5 Minuten, wobei der Staudruck und die Schneckendrehzahl niedrig gehalten werden.

(a) 0,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Oxbenzofuranylidens-Dihydroindolons wird mit Polyethylenterephthalat ("PET") (™MELINAR PURA, ICI) entsprechend der allgemeinen Vorschrift zu Spritzlingen verarbeitet. Dabei werden die Spritzlinge jeweils bei (a1) 543 K, (a2) 553, (a3) 563 K und (a4) 573 K in der Spritzgussmaschine hergestellt. Das Beispiel wird mit den Oxbenzofuranylidens-Dihydroindolonen der Beispiele 2 bis 11 wiederholt.

Die Spritzlinge zeichnen sich durch ausgezeichnete Farbechtheiten, sehr hohe Hitzestabilität, hohe Lichtechnik, gute Migrationsbeständigkeit und hohe Farbstärke aus. (Die Farbechtheiten werden visuell gegenüber einem Standard oder farbmetrisch bestimmt.)

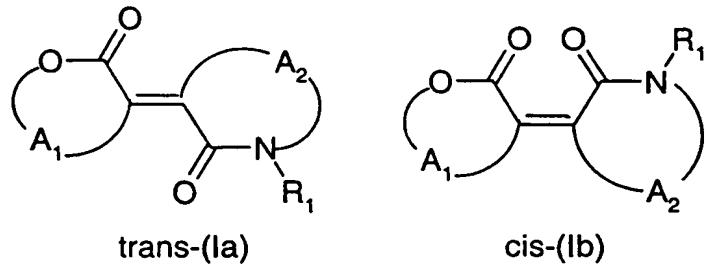
(b) Beispiel 13a wird wiederholt mit dem Unterschied, dass man als Kunststoff ein Polybutylenterephthalat ("PBTB") (CRASTIN®S 600 von Ciba Specialty Chemicals) einsetzt. Des weiteren werden die Spritzlinge (verschiedene Batches durch Wahl unterschiedlicher Temperaturen) jeweils während 2 Minuten Verweilzeit bei (b1) 533 K, (b2) 548 K und (b3) 563 K hergestellt.

Das Beispiel wird mit den Oxbenzofuranylidens-Dihydroindolonen der Beispiele 2 bis 12 wiederholt.

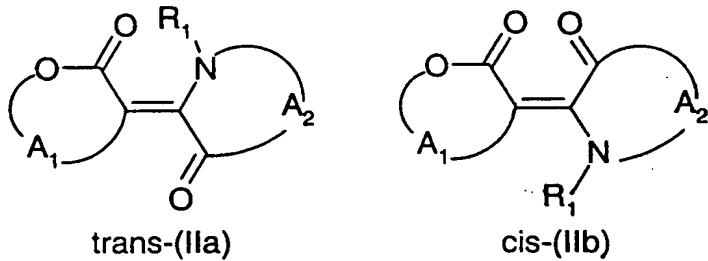
Die Spritzlinge zeichnen sich durch ausgezeichnete Farbechtheiten, sehr hohe Hitzestabilität, hohe Lichtechnik, gute Migrationsbeständigkeit und hohe Farbstärke aus. (Die Farbechtheiten werden visuell gegenüber einem Standard oder farbmetrisch bestimmt.)

Patentansprüche

1. Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone der Formeln trans-(1a) und cis-(1b)



sowie der Formeln trans-(IIa) und cis-(IIb)



worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho-C₆-C₁₈-Arylen bedeuten, und

R₁ für Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₂₄-Aryl, einen heteroaromatischen Rest, -(CH₂)_n-COR₂ oder -(CH₂)_m-OR₃, steht,

worin R₂ für Hydroxy, -OX, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy, -OX, oder Amino substituiertes C₁-C₂₅-Alkoxy, C₁-C₂₅-Alkylamino oder C₁-C₂₅-Dialkylamino, Di-(C₆-C₂₄-Aryl)-amino, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl steht, und

X ein Kation bedeutet, und

R₃ für Wasserstoff oder -CO-(C₁-C₂₅-Alkyl) steht, und

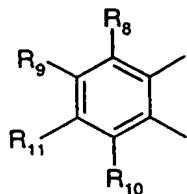
n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6 stehen, und

eine C-C-Einfachbindung auch durch eine entsprechende Etherseinheit, C-O-C, ersetzt sein kann.

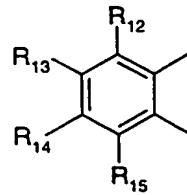
mit der Massgabe, dass, wenn R₁ für Wasserstoff und A₂ für 1,2-Phenylen stehen, A₁ nicht für 9,10-Anthrachinon-1,2-ylén, 4-Chlor-3,5-dimethyl-1,2-phenylen oder 3,5-Dimethyl-1,2-phenylen steht.

2. Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A₁ und/oder A₂ für substituiertes oder unsubstituiertes 1,2-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 2,3-Naphthylen, 1,2-Phenanthrylen, 2,3-Phenanthrylen, 3,4-Phenanthrylen, 9,10-Phenanthrylen, 1,2-Anthracyenyl, 2,3-Anthracyenyl oder 1,2-Anthrachinonylen oder 2,3-Anthrachinonylen steht.

3. Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A₁ für



und A₂ für



stehen, worin

R₈, R₉, R₁₁, R₁₀, R₁₂, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, -NO₂, -R₁₆, -NR₁₇R₁₈, -NR₁₉COR₁₇, -NR₁₉COOR₁₇, -N=CR₁₇R₁₈, -CONR₁₉R₂₀, -OR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₁₉R₂₀, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₁₇, -COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₁₉R₂₀, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH, -COOX, -COOH, -SR₁₇, -SOR₁₇, -SO₂R₁₇, -SO₂NR₁₉R₂₀, -SO₃R₁₇, SO₃H oder SO₃X bedeuten,

worin

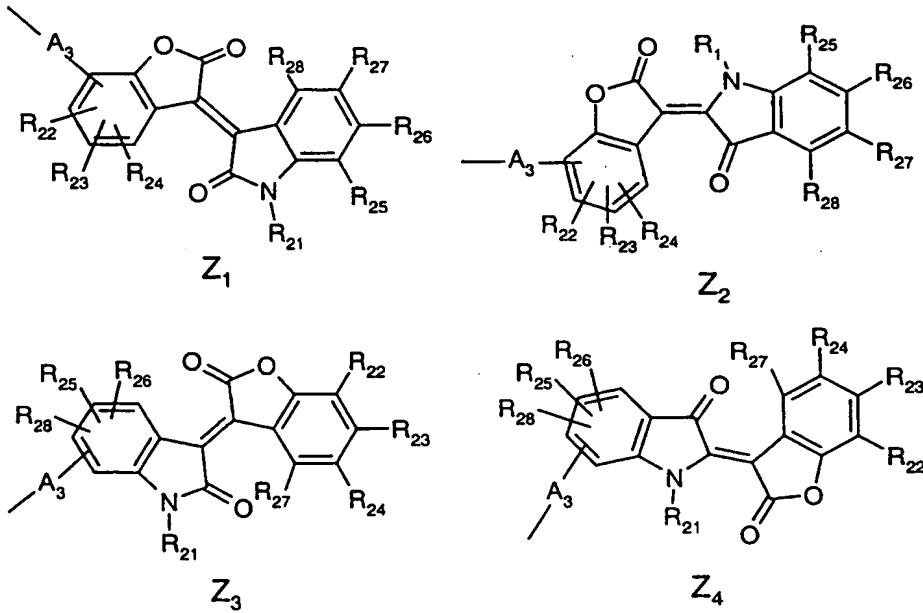
R₁₇, R₁₈, R₁₉ und R₂₀ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R₁₆ stehen, und R₁₆ für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Amino, Oxo, Carboxy, Cyano, -COOR₁₈ oder -COOX substituiertes C₁-C₂₅Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₂-C₂₄Alkenyl, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder N-(C₁-C₂₅Alkyl), N-(C₂-C₂₄Alkenyl) unterbrochen sein kann, falls das Alkyl mehr als zwei und das Alkenyl mehr als drei Kohlenstoffatome aufweist, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, -OR₁₈, -SR₁₈,

-NR₁₉R₂₀, -CONR₁₉R₂₀, -COOR₁₈, -COOX, -COOH, -SO₂R₁₈, -SO₂NR₁₉R₂₀, -SO₃R₁₈, -SO₃X, -SO₃H, -NR₁₉COR₁₈ oder -NR₁₉COOR₁₈ substituiertes C₆-C₁₈Aryl, C₇-C₁₈Aralkyl oder Heteroaryl steht,
oder

R₁₉ und R₂₀ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für unsubstituiertes oder mit C₁-C₄Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Piperazinyl oder Morpholinyl, oder für Carbazolyl, Phenoxazinyl oder Phenothiazinyl stehen,

wobei gegebenenfalls jeweils R₈ und R₉, R₉ und R₁₁, R₁₁ und R₁₀ sowie R₁₂ und R₁₃, R₁₃ und R₁₄ oder R₁₄ und R₁₅ zusätzlich einen substituierten oder unsubstituierten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden können.

4. Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R₈, R₉, R₁₁, R₁₀, R₁₂, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ für einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Resten Z₁, Z₂, Z₃ und Z₄ steht

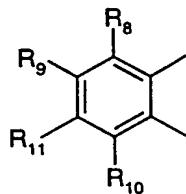


worin

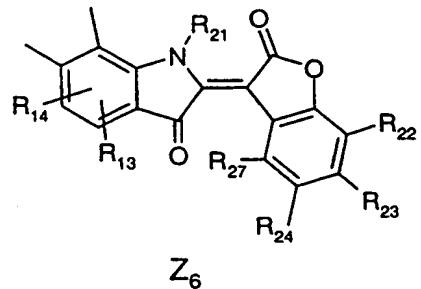
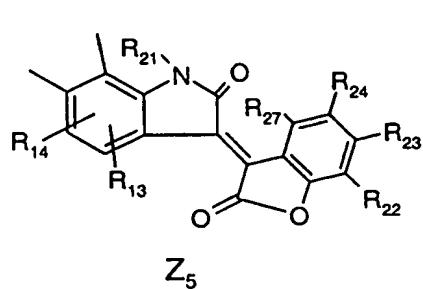
R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇ und R₂₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, -NO₂, -R₁₆, -NR₁₇R₁₈, -NR₁₉COR₁₇, -NR₁₉COOR₁₇, -N=CR₁₇R₁₈, -CONR₁₉R₂₀, -OR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOH, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₁₉R₂₀, -O-(C₁-

C_{12} -Alkylen)-OR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-O-CO-R₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-OR₁₇, -COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-CONR₁₉R₂₀, -(C₁-C₁₂-Alkylen)-COOX, -COOX, -COOH, -SR₁₇, -SOR₁₇, -SO₂NR₁₉R₂₀, -SO₃R₁₇ oder SO₃X, SO₃H wobei die Reste R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ die weiter oben angegebene Bedeutung haben, und R₂₁ unabhängig von R₁ die gleiche Bedeutung wie R₁ besitzt, und A₃ eine Einfachbindung, oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit C₁-C₂₅Alkyl, C₆-C₂₄Aryl, Halogen, Hydroxy, -OX, Oxo, Cyano, -COOR₆, -COOX, -COOH, -SO₃R₆, -SO₃X, -SO₃H substituiertes C₁-C₂₄-Alkylen oder C₅-C₁₂-Cycloalkylen oder -OOC-(C₁-C₂₄-Alkylen)-COO-, -COO-(C₁-C₂₄-Alkylen)-OOC-, -NR₁₉CO-(C₁-C₂₄-Alkylen)-CONR₁₉-, -CONR₁₉-(C₁-C₂₄-Alkylen)-NR₁₉CO-; C₆-C₂₄Arylen oder Heteroarylen, bedeutet.

5. Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A₁ für

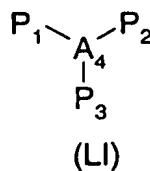


wobei R₈, R₉, R₁₁ und R₁₀ die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben, und A₂ für einen zweiwertigen Rest Z₅ oder Z₆



steht, worin R₁₃, R₁₄, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄ und R₂₇ die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

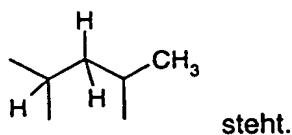
6. Oxobenzofuranylidene-Dihydroindolone gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie für eine Verbindung der Formel (LI)



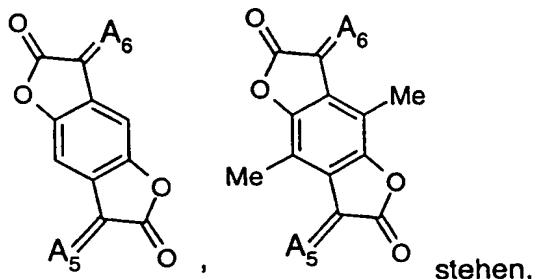
worin

P_1 , P_2 , P_3 unabhängig voneinander für jeweils einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Resten Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 gemäss Anspruch 4, und A_4 für einen trivalenten Rest stehen.

7. Oxo-*benzofuranyliden*-Dihydroindolone (LI) gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der trivale Rest für



8. Cis und trans Bisbenzofuranon-Derivate der Oxo-*benzofuranyliden*-Dihydroindolone gemäss einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie für Verbindungen der Formeln



worin

A_5 und A_6 unabhängig voneinander für jeweils zwei Wasserstoffe stehen, unter der Massgabe, dass sie nicht gleichzeitig für zwei Wasserstoffe stehen; des weiteren stehen sie

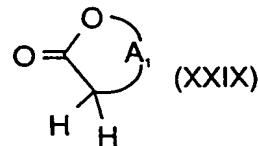
unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten Isatin-Rest



bedeuten.

9. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Oxobenzofuranylid-Dihydroindolon gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verfahren zur Herstellung der Oxobenzofuranylid-Dihydroindolone der Formeln trans-(Ia) und cis-(Ib) gemäss Anspruch 1 durch Umsetzung eines Benzofuranon-oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Isatin-Derivat in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XXIX)



in der A₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel (XXX) oder (XXXa),



worin

Y für O, S, NH, N-(C₁-C₂₄Alkyl), N-(C₅-C₁₈Aryl) oder N-(C₇-C₂₈Aralkyl) und

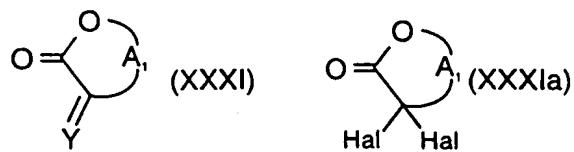
Hal für Halogen stehen, und

A₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

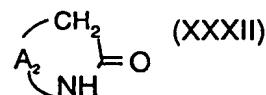
umsetzt.

11. Verfahren zur Herstellung der Oxobenzofuranylid-Dihydroindolone der Formeln trans-(Ia) und cis-(Ib) gemäss Anspruch 1 durch Umsetzung eines Benzofuranon- oder

Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Oxindol-Derivat in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XXXI) oder (XXXIa)

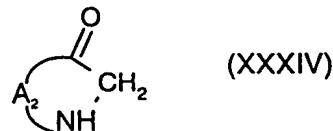


in der A₁ die in Anspruch 1, Y und Hal die in Anspruch 10 angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel (XXXII)



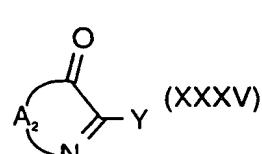
in der A₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln trans-(IIa) und cis-(IIb) gemäss Anspruch 1, durch Umsetzung eines Benzofuranon- oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Indoxyl-Derivat in Gegenwart einer Säure oder einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formeln (XXXI) oder (XXXIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXIV)



worin A_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

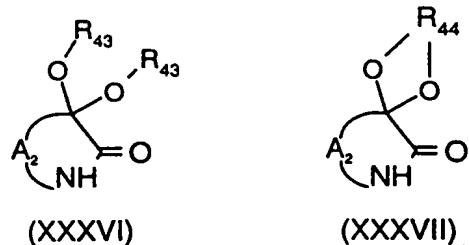
13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln trans-(Ia), trans-(Ila) oder cis-(Ib), cis-(Ilb) gemäss Anspruch 1 durch Umsetzung eines Benzofuranon- oder Bisbenzofuranon-Derivats mit einem Indoxyl- oder Isatin-Derivat in Gegenwart einer Säure oder einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XXXI) oder (XXXIa) nach Anspruch 11 mit



in der A₂ und Y die in Anspruch 1 und 10 angegebenen Bedeutungen haben,

oder

(b) einem Ketal der Formeln (XXXVI) oder (XXXVII)



worin

$R_{43}C_1-C_6Alkyl$ und R_{44} einen unsubstituierten oder substituierten bivalenten $C_1-C_6-Alkylen$ -Rest bedeuten, umsetzt.

14. Verwendung der Oxobenzofuranyliden-Dihydroindolone gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 10 bis 13 sowie der Zusammensetzung nach Anspruch 9 zur Färbung oder Pigmentierung von organischen oder anorganischen Materialien, insbesondere zur Herstellung von Tinten oder Farbmitteln für Lacke, Druckfarben, Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, gefärbten oder pigmentierten Kunststoffen, non-impact-printing-Material, Farbfiltern, Kosmetikartikeln, Tonern oder zur Einfärbung von Holzbeizen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 99/07593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D405/04 C09B7/08 C09D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>C MARSCHALK: "Le diphtaloyl-6.7.6'.7' 1soxindigo" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, FR, SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE. PARIS, vol. 9, no. 5, 1 January 1942 (1942-01-01), pages 826-832, XP002090687 ISSN: 0037-8968 the whole document</p> <p>—</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 March 2000

Date of mailing of the International search report

10/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 681 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 99/07593

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D N NICOLAIDES ET AL: "Synthesis of alpha-Bromo substituted Ethyl (10-acetoxyphenanthren-9-y 1)acetate" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, GB, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, 1 January 1992 (1992-01-01), pages 2479-2484, XP002090686 ISSN: 0300-922X page 2482, column 1	1-14
A	M. CH. MARSCHALK: "La phthaloyl-6,7 coumaranone et ses dérivés" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., 1942, pages 801-804, XP002133913 PARIS FR cited in the application page 804	1-14
A	R. STOLLÉ ET AL.: "Über eine neue Darstellungsweise von Cumarandionen" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, vol. 54, 1921, pages 1213-1220, XP002133914 WEINHEIM DE cited in the application page 1218	1-14
P,A	WO 99 13007 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC., SWITZ.) 18 March 1999 (1999-03-18) abstract; claims	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatinal Application No

PCT/EP 99/07593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9913007	A 18-03-1999	AU 9622998	A 29-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. value Altenzeichen

PCT/EP 99/07593

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D405/04 C09B7/08 C09D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>C MARSCHALK: "Le diphtaloyl-6.7.6'.7' isoxindigo" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, FR, SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE. PARIS, Bd. 9, Nr. 5, 1. Januar 1942 (1942-01-01), Seiten 826-832, XP002090687 ISSN: 0037-8968 das ganze Dokument</p> <p>—</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

23. März 2000

10/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bewilligter Bediensteter

Paisdor, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intell. neues Aktenzeichen

PCT/EP 99/07593

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	D N NICOLAIDES ET AL: "Synthesis of alpha-Bromo substituted Ethyl (10-acetoxyphenanthren-9-y 1)acetate" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, GB, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, 1. Januar 1992 (1992-01-01), Seiten 2479-2484, XP002090686 ISSN: 0300-922X Seite 2482, Spalte 1	1-14
A	M. CH. MARSCHALK: "La phthaloyl-6,7 coumaranone et ses dérivés" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE., 1942, Seiten 801-804, XP002133913 PARIS FR in der Anmeldung erwähnt Seite 804	1-14
A	R. STOLLÉ ET AL.: "Über eine neue Darstellungsweise von Cumarandionen" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, Bd. 54, 1921, Seiten 1213-1220, XP002133914 WEINHEIM DE in der Anmeldung erwähnt Seite 1218	1-14
P,A	WO 99 13007 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC., SWITZ.) 18. März 1999 (1999-03-18) Zusammenfassung; Ansprüche	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/07593

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9913007 A	18-03-1999	AU 9622998 A	29-03-1999